

WEST**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Generate Collection

Print

L2: Entry 2 of 4

File: JPAB

Oct 16, 1987

PUB-NO: JP362236867A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62236867 A

TITLE: METHOD FOR CURING PHOTO-CURABLE RESIN PAINT COMPOSITION

PUBN-DATE: October 16, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HARA, YUKIHIRO

MORI, HIKARI

OKAWA, MASANARI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINICHI COLOR & CHEM MFG CO LTD

APPL-NO: JP61080023

APPL-DATE: April 9, 1986

US-CL-CURRENT: 427/514

INT-CL (IPC): C09D 5/00; B05D 7/24; B32B 27/36; C09D 5/00; C08J 3/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a coating film having excellent processability, hardness, solvent resistance, flexibility and a adhesion to metallic substrates, by applying a specified paint compsn. to a substrate, heating it and irradiating it with light.

CONSTITUTION: A photo-curable resin having a polyfunctional oligomer content of not lower than 70wt% (e.g., a polyester acrylate) is blended with a photopoly merization initiator (e.g., benzophenone) and optionally, silicon, wax, an applicability modifier, a dye, a pigment, etc. to obtain a photo-curable resin compsn. (B). A thermosetting resin (A) such as a clear amino paint or on oil-free clear alkyd paint is blended with the component B in a weight ratio of A to B of 95:5~2:80 on a solid basis. The paint compsn. is applied to a substrate, either irradiated with infrared rays having a wavelength of 2~20μm for 10sec to 2min or heated at 140~200°C for 2~20min and then irradiated with ultraviolet light at an output of 80~160W/cm for 1~30sec to cure it.

COPYRIGHT: (C) 1987, JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L2: Entry 4 of 4

File: DWPI

Oct 16, 1987

DERWENT-ACC-NO: 1987-331357

DERWENT-WEEK: 198747

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hardening photocurable resin paint compsn. contg. thermosetting resin - by applying paint to base, heating and radiating with light

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG

DAIC

PRIORITY-DATA: 1986JP-0080023 (April 9, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 62236867 A

October 16, 1987

004

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 62236867A

April 9, 1986

1986JP-0080023

INT-CL (IPC): B05D 7/24; B32B 27/36; C08J 3/24; C09D 5/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62236867A

BASIC-ABSTRACT:

Curing method for a photocurable resin paint compsn. involves applying a paint compsn to a base, heating, and then radiating with light. The paint compsn contains a thermosetting resin compsn (a) and a photo-curable resin compsn (b) at a solid wt. ratio of (a)/(b) of 95:5-20:80.

Pref. thermosetting resin compsn (a) is oil-free alkyd resin (125 wt pts) butyl etherified benzoquanamine (33 pts) epoxy resin (30 pts) silicone (0.1 pts) p-toluene sulphonic acid (0.2 pts) photocurable resin compsn (b) is polyesteracrylate 40 (pts) urethane acrylate (40 pts) epoxyacrylate (20 pt) phosphoric acrylate (4 pts) benzophenone (2 pts) silicone (0.1 pts) solvent 50 (pts) Typically the compsn is heated by IC radiation at the wavelength of 2-20 micron-m to a tack-free condition of the coating, and then UV radiated by using a high voltage Hg lamp at an output of 80-160 W/cm.

ADVANTAGE - This method is suitable esp for metal bases. The thermosetting resin compsn (a) and the photocurable resin compsn (b) gives high adhesion and workability and high hardness and solvent-resistance to the resultant film.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HARDEN PHOTOCURABLE RESIN PAINT COMPOSITION CONTAIN THERMOSETTING RESIN
APPLY PAINT BASE HEAT RADIATE LIGHT

BEST AVAILABLE

7

DERWENT-CLASS: A28 A35 A82 G02 P42 P73

CPI-CODES: A11-C02B; A12-B01; G02-A01; G02-A02E; G02-A02G;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0760U; 0760U ; 0994U ; 0994U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0036 0037 0204 0206 0216 0218 0224 0229 0231 0492 0604 1282 1288 3182
1294 1306 3204 3205 2016 2020 2021 2194 2198 2296 2297 2300 2302 2318 2371 2419 2427
2439 2493 2608 2622 3252 3253 2718 2728 2792

Multipunch Codes: 014 03- 04- 040 05- 074 075 081 085 143 146 150 163 226 228 229 231
239 273 299 316 341 353 357 359 38- 387 398 431 44& 47& 473 477 48- 51& 54& 541 546
548 55& 551 560 561 58- 597 600 656 681 721 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-141420

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1987-247813

BEST AVAILABLE COPY

⑤Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 昭和62年(1987)10月16日
C 09 D 5/00 1 0 2
B 05 D 7/24 3 0 1 T-7258-4F
B 32 B 27/36 1 0 1 6762-4F
C 09 D 5/00 P NW A-7224-4J
// C 08 J 3/24 8115-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 光硬化性樹脂塗料組成物の硬化方法

⑮特 願 昭61-80023

⑯出 願 昭61(1986)4月9日

⑰発 明 者 原 幸 弘 東京都足立区大谷田1-1-9
⑱発 明 者 森 光 越谷市千間台西3丁目1番
⑲発 明 者 大 川 真 生 上福岡市霞ヶ丘2-4
⑳出 願 人 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
㉑代 理 人 弁理士 吉田 勝 廣

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化性樹脂塗料組成物の硬化方法

2. 特許請求の範囲

(1) 熱硬化性樹脂組成物(A)と光硬化性樹脂組成物(B)とを、固形分重量比でA:Bが95:5~20:80になるように配合して得た塗料組成物を、基材に塗布後、加熱を行い、次いで光照射を行うことを特徴とする光硬化性樹脂塗料組成物の硬化方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、密着性および加工性に優れた光硬化性樹脂塗料組成物の硬化方法に関するものであり、更に詳しくは、熱硬化性樹脂組成物と光硬化性樹脂組成物とから成る塗料組成物の効果的な硬化方法に関するものである。

(従来技術とその問題点)

従来、光、特に紫外線により硬化する印刷イン

キや被覆組成物は多数公知であり、その有用性はすでに周知である。

しかしながら、未だ未解決の多数の問題が残されており、そのうちの一つは加工性の問題である。

光硬化性樹脂組成物は、高い架橋性被膜形成能を有するために、高硬度、優れた耐溶剤性、耐汚染性等の好ましい性質を有する被膜を与えるが、反面、もろい被膜になり易く、特に金属に対しては密着性および加工性とも劣る場合が多い。

加工性を改良する手段としては、長鎖オリゴマーを使用して効果被膜の架橋度を落とし、可撓性を増す等の手段をとる場合が多いが、この場合には表面硬度や耐溶剤性等の物性を犠牲とするにも係らず、充分なる密着性、加工性を得ることは困難である。

本発明者等は前記せる問題点を解決すべく鋭意研究を行った結果、熱硬化性樹脂組成物と光硬化性樹脂組成物とを特定の割合で混合した塗料組成物を特定の硬化方法、即ち、第一段階で紫外線照

射や熱風炉等による熱エネルギーで一次硬化を行う。第二段階で紫外線等の光照射による硬化を行うことによって、特に、各種金属基材との密着性や加工性に優れ、また、硬度、耐溶剤性および可撓性に優れた被膜が得られることを知見して本発明を完成した。

(問題点を解決するための手段)

即ち、本発明は、熱硬化性樹脂組成物(A)と光硬化性樹脂組成物(B)とを、固形分重量比でA:Bが95:5~20:80になるように配合して得た塗料組成物を、基材に塗布後、加熱を行い、次いで光照射を行うことを特徴とする光硬化性樹脂塗料組成物の硬化方法である。

本発明を詳細に説明すると、本発明で用いる熱硬化性樹脂組成物(A)とは、アミノアルキド樹脂クリヤー塗料、マレイン化ロジン変性アルキド樹脂塗料、フェノール樹脂変性アルキド樹脂塗料、エポキシ変性アルキド樹脂塗料等があり、特に好ましくは、オイルフリーアルキドにブチルエーテル化メラミン、ブチルエーテル化ベンゾグ

アナミン等を配合したアミノオイルフリーアルキド系のクリヤー塗料が望ましい。

これらの塗料は好ましくは透明性塗料であって、紫外線や熱風炉等の熱エネルギー加熱により架橋硬化するものであり、共存させる光硬化性樹脂とは反応性を有しないことが望ましい。

また、前記の熱硬化性樹脂組成物に配合せしめる光硬化性樹脂組成物(B)とは、すでに公知の材料であり、光硬化性樹脂と光重合開始剤を主成分とするものより成り、添加剤類、顔料、染料、溶剤等を必要に応じて添加したものよりなる。

その光硬化性樹脂の代表例としては、その分子構造中にラジカル重合可能な不飽和二重結合を有する比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、多価アルコール等の多官能性化合物のアクリレート、メタクリレート等のオリゴマー、および反応性希釈剤としてエチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリド

3

ン等の単官能性モノマー、並びに多官能性モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等を含有するものであって、これらの成分は、単独または混合物として使用される。

本発明においては上記のような多官能性のオリゴマーが光硬化性樹脂の70%(重量)以上を占めるように使用することが望ましい。

光重合開始剤としては光、特に紫外線のエネルギーよりフリーラジカルを発生する化合物であって、ベンゾイン、ベンゾフェノン、アセトフェノンまたはそれらのエステル等の誘導体、チオキサントン誘導体等があり、これらの一種または二種以上の組合せにより使用できる。

但し、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等、熱によりラジカルを発生し易いものは好ましくない。尚、光エネルギーとして電子線を使用する場合には光重合開始剤は不要である。

4

また、前記の光硬化性樹脂には必要に応じて、各種の添加剤、例えば、シリコン類、ワックス類、塗料適性調整剤、染料、顔料類等を使用することができる。

本発明における熱硬化性樹脂組成物(A)と光硬化性樹脂組成物(B)との配合比率は、重量比で95:5~20:80であり、B成分が5未満では光硬化性樹脂による被膜物性の改良効果が少く、表面硬度や耐溶剤性に劣る。

また、B成分が80を越える場合は、密着性不良や可撓性低下により加工性が低下するので好ましくない。

本発明においては、紫外線照射を行う前に加熱処理を実施するが、このような加熱処理はいずれの加熱処理でもよく、好ましい方法は紫外線を照射する方法である。紫外線としては2~20μmの波長を含む紫外線を発生するのが好ましい。紫外線の照射量は被膜が指触でタックフリーになる

程度で充分である。遠赤外線出力にもよるが、10秒～2分間程度の照射で充分である。また、赤外線の代りに熱風炉を用いる場合は、温度140～200℃、加熱時間は2分～20分間程度である。

また、加熱処理後に行う光照射、例えば、紫外線照射は、出力80～160W/cmの高圧水銀灯または出力80～160W/cm程度のメタルハライドランプ等高出力のものを用いるのが望ましい。照射時間は条件によるが1～30秒程度で充分である。

以下、参考例および実施例により、本発明を具体的に説明する。尚、文中、部または%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

参考例1

熱硬化性樹脂組成物(A)の調製

オイルフリーアルキド樹脂	125部
(キシロール・ブチルセロソルブ60%溶液)	
ブチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂	33部
(キシロール・ブタノール60%溶液)	

エポキシ樹脂(商品名エポソ1001、シェル社製品) 30部

(MIBK・キシロール30%溶液)

シリコン 0.1部

p-トルエンスルホン酸 0.2部

各成分をディゾルバーで攪拌して熱硬化性樹脂組成物(A)を得た。

参考例2

光硬化性樹脂組成物(B)の調製

ポリエステルアクリレート	40部
ウレタンアクリレート	40部
エポキシアクリレート	20部
リン酸アクリレート	4部
ベンゾフェノン	2部
2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	2部
シリコン	0.1部
溶剤(トルエン30部、酢酸ブチル20部、エチルセロソルブ20部およびイソプロピルアルコール30部からなる混合物)	50部

7

上記成分をディゾルバーで攪拌および溶解して光硬化性樹脂組成物(B)を得た。

実施例1

参考例1の熱硬化性樹脂組成物(A)

	100部
ウレタンアクリレート	20部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	10部
ジエトキシアセトフェノン	0.7部
2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェノニルプロパン-1-オン	0.7部

上記成分を均一に混合溶解して粘度40秒(イワタカップ、20℃)の塗料組成物を得た。

上記の塗料組成物を印刷アルミニウム板にバーコーターを用いて乾燥被膜厚が8～10μmとなるように塗装し、60℃の熱風で1分間乾燥し、次いで遠赤外線ヒーター(2KW/30cm×30cm、距離20cm)で60秒間加熱した。更に高圧水銀灯(160W/cm、高さ15cm)を用いコンベア速度3W/minで1回通過させて硬化被膜を得た。得ら

8

れた被膜の物性を第1表に示す。

実施例2

参考例1の熱硬化性樹脂組成物(A)

100部

参考例2の光硬化性樹脂組成物(B)

90部

上記成分を均一に混合し、粘度20秒(イワタカップ、20℃)の塗料組成物を得た。

この塗料組成物を印刷鋼板にバーコーターを用いて塗装し、実施例1と同様に被膜を形成した。

得られた被膜の物性を第1表に示す。

比較例1

比較のため、参考例1で調製した熱硬化性樹脂組成物(A)を印刷アルミニウム板に塗布および熱硬化させて実施例1と同様に被膜を形成した。

得られた被膜の性を第1表に示す。

比較例2

参考例2で調製した光硬化性樹脂組成物(B)

を印刷鋼板に塗布および硬化させて実施例1と同様に被膜を形成した。

得られた被膜の物性を第1表に示す。

第1表

	実施例1	実施例2
密着性 (ゴバン目セロテープ剥離、1mm × 100)	100/100	100/100
被膜厚	10 μm	10 μm
鉛筆硬度	3 H	3 H
耐溶剤性 (メチルエチルケトンラビング50回)	異常なし	異常なし
エリクセン押出	7mm	7mm

	比較例1	比較例2
密着性 (ゴバン目セロテープ剥離、1mm × 100)	100/100	20/100
被膜厚	10 μm	10 μm
鉛筆硬度	F	4 H

耐溶剤性 (メチルエチルケトンラビング50回)

不良 異常なし

(10回溶出)

エリクセン押出

7mm 7mmクラック

(作用・効果)

本発明の硬化方法では第1段階硬化として、熱エネルギーによる熱硬化性樹脂の硬化と第2段階の光硬化を分けることにより、熱硬化性樹脂の密着性・加工性と光硬化性樹脂の硬度・耐溶剤性を共有した被膜が形成される。そのために、第1表の結果からも明らかのように本発明に係る方法によると、硬度・密着性・加工性および耐溶剤性良好な被膜を印刷鋼板等の基材に設けることができる。

出願人 大日精化工業株式会社

代理人 弁理士 吉田 勝 広

11

手続補正書 (自発)

昭和61年12月24日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭 61-080023号

2. 発明の名称

光硬化性樹脂塗料組成物の硬化方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号

名称 (282) 大日精化工業株式会社

代表者 高橋 靖

4. 代理人

住所 東京都千代田区神田佐久間町三丁目27番

大洋ビル4階401号 (〒101)

電. 03(863)2071

氏名 (7769) 弁理士 吉田 勝 広

5. 補正の対象

明細

12

6. 補正の内容

【1】 明細書の発明の詳細な説明の項を、以下の通りに訂正する。

(1) 2頁12行目に、「効果被膜」とあるのを「硬化被膜」と訂正する。

(2) 2頁下から3行目～2行目に「熱硬化性樹脂組成物」とあるのを「光硬化性樹脂組成物」と訂正する。

(3) 3頁4行目に「硬度」とあるのを「表面硬度」と訂正する。

(4) 6頁8行目に「重量比」とあるのを「固形分重量比」と訂正する。

(5) 6頁下から4行目に「加熱処理でもよく」とあるのを「加熱処理でもよいが」と訂正する。

(6) 7頁3行目に「温度」とあるのを「炉温」と訂正する。

(6) 9頁下から1行目に「3 V/min」とあるのを「3 m/min」と訂正する。

以上

万
事
書
査

-1-



-502-

-2-

AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)